

УДК 621.382; 621.37; 620.3

Р.І. Лесюк, Я.В. Бобицький, д-р техн. наук, Б.К. Котлярчук, канд. фіз.-мат. наук, В. Їллек, д-р техн. наук

Лазерна обробка при виготовленні струмопровідних доріжок друком наночастинок срібла для потреб електроніки

В работе описывается формирование токопроводящих дорожек на керамических подложках сочетанием метода струйной печати стабилизированных наночастиц серебра и их лазерного спекания с помощью механизма фотоиндуцированного подогрева подложки. Найдены оптимальные параметры излучения, при которых удельная проводимость изготовленных структур достигает 10% от соответствующей величины объемного серебра. Также реализован лазерный отжиг наночастиц серебра на органической подложке.

Formation of conductive tracks on the ceramics substrates based on combining the ink-jet printing method of stabilized silver nanoparticles and its laser sintering using light induced substrate heating mechanism is described in the work. Optimal laser radiation parameters which provide the conductivity of fabricated structures at the rate of 10% of bulk silver conductivity were found. Also the laser annealing of silver nanoparticles on the polyimide substrate was implemented.

Вступ

При виготовленні комутаційних елементів електросхем методом струменевого друку функціональних розчинів важливим етапом є процес спікання, який покликаний надати нанесеним розчинам бажаних властивостей, у нашому випадку – ініціювати виникнення і підвищення струмопровідності. Спікання, як фізичний процес, збільшує густину матеріалу, зменшує величину і кількість пор і оптимізує розмір зерна [1]. Функціональні розчини для адитивного формування провідних доріжок зазвичай містять наночастинок золота, срібла або міді. Розміри наночастинок (2–50 нм) сприяють їх швидкій агломерації через значну питому поверхневу енергію. Тому наночастинок повинні бути захищеними стабілізуючими домішками під час нуклеації в процесі синтезу. На етапі спікання відбувається деструкція органічного стабілізатора наночастинок, плавлення наночастинок і їх коалесценція. Перевагою термічного спікання є гомогенний нагрів структури, із підвищенням температури досягнення високої струмопровідності. Однак разом із колоїдом нагрівається і підкладка, що мо-

же бути недоліком через низький поріг декомпозиції деяких органічних підкладок (PET, FR4 та ін.) [2]. Альтернативою є лазерне спікання, споміж інших методів. Енергія лазерного пучка має локальну просторову дію, а при використанні імпульсного випромінювання додається перевага використання значної порції енергії за короткі відліки часу. Термічне спікання зазвичай триває десятки хвилин, до 1 години, що є певним обмежуючим фактором при виготовленні. Тривалість лазерного спікання визначається часом сканування зразка, який вимірюється секундами. З огляду на це, доцільним є вивчення лазерного спікання колоїдів із вмістом функціональних матеріалів.

Деякі підходи лазерного спікання вже було реалізовано, як відомо із літературних джерел. Зокрема, у роботах [3–5 та ін.] описано спікання наночастинок золота розміром 1–3 нм, нанесених ink-jet методом на полімерну підкладку, аргонним лазером на частотах випромінювання, близьких до частоти плазмонного резонансу частинок. Однак, використання золота як основного матеріалу є затратним, тому виправданим є перехід до інших металів, зокрема срібла, а в перспективі міді, олова. У працях [1, 6, 7] запропоновано спікання колоїдів срібних частинок розміром 50 нм на поліімідних підкладках YAG:Nd лазером (1,064 мкм) у неперервному режимі. Нанесення колоїду на підкладки відбувалось методом M3D®.

Метою нашого дослідження була розробка методу струменевого (ink-jet) друку та лазерного спікання наночастинок срібла в органічній матриці на підкладках, що використовуються в гібридній техніці (алюмооксидні підкладки), а також лазерний відпал наночастинок срібла після низькотемпературного висушування.

Методи та матеріали

Лазерне спікання проявляється завдяки двом механізмам:

- 1) поглинання енергії випромінювання колоїдом. У даному випадку поглинання відбувається у дисперсійному середовищі (як правило, органічному) за законом Ламберта. Крім цього світлове випромінювання поглинають частинки металів, нагріваються, руйнують стабілізаційний шар. При досягненні температури плавлення

частинок відбувається їх коалесценція. Використання частот лазера, близьких до частоти резонансу плазмонів у частинці, створює оптимальні умови для лазерного спікання, так як енергія поглинається із ефективністю, близькою до 100 %. Однак цей спосіб є проблематичним з огляду на адгезію майбутніх шарів до підкладки, про що свідчать наші попередні дослідження.

2) фотоіндукований нагрів підкладки. Теплова енергія передається від підкладки до колоїду, що забезпечує достатню адгезію шарів після спікання. При використанні більшості органічних підкладок, цей механізм є небажаним. Однак, на керамічних підкладках таке спікання є ефективним.

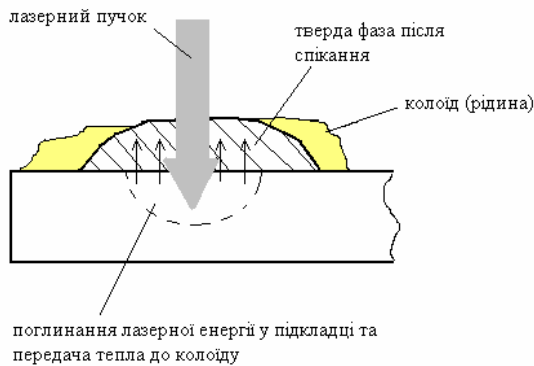


Рис. 1. Схема спікання колоїду шляхом фотоіндукованого підігріву підкладки

У роботі використовувались наночастинки срібла із середнім діаметром 9,2 нм (виготовлених у лабораторії Advanced Nano Products) в органічній матриці триетиленглюкольмоноетилового ефіру як стабілізатора. Масова частка срібла в колоїді становила 36,6 %. Динамічний коефіцієнт в'язкості 17,9 мПа·с, коефіцієнт поверхневого натягу 36,4 мН/м. В якості установки струменевого нанесення використовувалась система MicroDrop MD-E-201H. Конструкція друкуючої головки базувалась на п'єзоелектричному

принципі генерації краплин. Розмір сопла головки становив 100 мкм. В роботі використовувався лазер YAG:Nd (Munich Laser Systems), 1064 мкм. Параметрами лазерного випромінювання, які регулювались у процесі проведення експериментів, були: струм лампи накачки; тривалість імпульсів (ТІ); частота імпульсів (ЧІ); швидкість переміщення лазерного пучка відносно підкладки (v). Лазерна установка дозволяла переміщення координатного столика по X, Y, Z координатах і управління пучком з допомогою системи відхилення дзеркал.

Спікання колоїду фотоіндукованим підігрівом підкладки

На керамічні підкладки (Al₂O₃) наносився колоїд срібла з допомогою струменевого друку. Спікання проводилось згідно схеми на рис.1. Після спікання залишок колоїду видалявся. Діаметр гаусівського лазерного пучка на підкладці становив 63 мкм. Для реалізації фотоіндукованого підігріву підкладки необхідно, щоб, згідно нашої схеми, випромінювання проходило через шар колоїду із невеликими втратами на поглинання. Вимірювання спектру поглинання даного колоїду показало наявність широкої смуги поглинання в діапазоні частот $\lambda=340-580$ нм, де коефіцієнт поглинання при $\lambda=380-450$ сягає майже 100%. У ближньому інфрачервоному діапазоні спектру поглинання є незначним, при $\lambda=1$ мкм воно становить $\approx 6\%$.

Параметри лазерного випромінювання змінювались у наступних межах:

Струм лампи накачки, А	Середня вихідна потужність, Вт за 1с	Енергія в імпульсі, мкДж	ЧІ, кГц	ТІ, мкс	V, мм/с
10–21	0,1–8 Вт	0,5–37,5	0,1-90	1–7	5–10

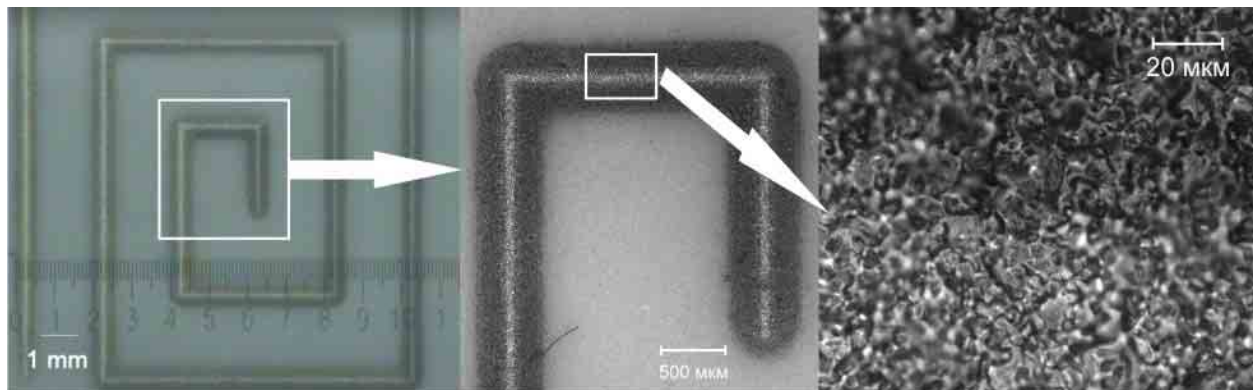


Рис. 2. Знімок оптичного мікроскопу: Срібні доріжки після спікання (п'ятикратне нанесення) та мікроструктура

При зростанні енергії в імпульсі знижувався опір доріжок від 10^5 до одиниць Ом. Максимальна питома струмопровідність досягалась при максимальних значеннях вихідної потужності. Однак, ширина зони спікання різко зростала від 100 до 500 мкм при зростанні енергії імпульсу від 16 до 37,5 мкДж. Подальше збільшення енергії імпульсу приводило до руйнування шару срібла і пропалювання підкладки. При низькій частоті імпульсів енергія імпульсу була достатньою для пропалювання підкладки (0,1–1 кГц). При збільшенні частоти імпульсів відбувалось спікання, однак адгезія була недостатньою – шари руйнувались після промивання. При досягненні ЧІ 80–90 кГц доріжки набували достатньої адгезії і твердості (випробування нанесенням подряпин). Швидкість сканування встановлювалась 5 мм/с.

Таким чином, було встановлено параметри лазерного випромінювання, при яких доріжки після спікання мали оптимальну провідність та якість (відсутність випалених, перерваних відрізків): енергія в імпульсі 35 мкДж, тривалість імпульсу 5 мкс, частота імпульсів 90 кГц, швидкість сканування $v=5$ мм/с. Питома провідність виготовлених доріжок сягала 10 % від питомої провідності срібла. Після швидкого випаровування дисперсійного середовища і органічної матриці внаслідок миттєвого нагріву шари срібла мали пористу структуру (рис. 2), чим пояснюється відносно низька питома провідність. Якщо ми порівнюємо провідність отриманих шарів із провідністю срібно-паладієвих паст, що використовуються у гібридній товстоплівковій технології для формування провідних доріжок, то можна вважати отримані нами результати прийнятними для зазначених цілей (питома провідність більшості Ag-Pd паст після спікання становить 3–20 % від питомої провідності срібла). На нашу думку, питання підвищення питомої струмопровідності повинне бути у подальшому досліджене.

Лазерний відпал

При нанесенні колоїду на органічну підкладку пропонується підігрів її до температури 60 °С. Таке температурне навантаження не носить руйнівного характеру для більшості полімерних підкладок. Внаслідок такої низькотемпературної обробки відбувається деструкція органічної фази колоїду без спікання наночастинок. Частинки опиняються у тонкому шарі, і контактують між собою, про що свідчить поява провідності. Був проведений ряд експериментів: на поліімідних підкладках (Kapton®) друкувались доріжки розмірами 15×2,4 мм струменевим способом, ви-

сушувались, після чого проводився лазерний відпал доріжок YAG:Nd лазером (1,064 мкм) в імпульсному режимі для підвищення струмопровідності. Доріжка сканувалась випромінюванням із кроком 30 мкм (рис. 3). Тривалість сканування ≈ 60 с. Опір доріжок зменшувався при опроміненні, однак довелося обмежитись імпульсами низької енергії 0,5–1 мкДж: збільшення потужності приводило до острівкового відшарування доріжок від підкладки внаслідок різного коефіцієнту термічного лінійного розширення при швидкому нагріві. Ряд вимірювань провідності дозволив встановити оптимальні параметри випромінювання, при яких шари срібла зберігали адгезію та цілісність: енергія в імпульсі 0,5 мкДж, тривалість імпульсу 5 мкс, частота імпульсів 1 кГц, швидкість сканування 10 мм/с. Опір доріжок після відпалу зменшувався в середньому у 5,5 разів. Це дозволяло отримати середній питомий опір 8,1 мкОм·см (відповідає 19,8 % питомої струмопровідності об'ємного срібла). Крім цього скоротився час відпалу у порівнянні із термічним відпалом у печі, який триває до 60 хв.

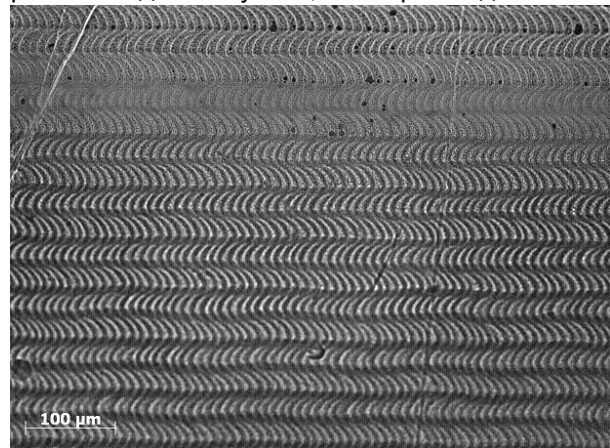


Рис. 3. Структура поверхні доріжки після лазерного скануючого відпалу

Висновки

1. Фотоіндукований нагрів підкладки дозволив реалізувати спікання колоїду срібла на керамічній підкладці (Al_2O_3) та отримати провідні доріжки без використання шаблонів. Параметри лазерного випромінювання, що були підібрані в ході експериментів, забезпечили питому струмопровідність шарів, яка становить 10 % від питомої струмопровідності об'ємного срібла.

2. Лазерний відпал висушених наночастинок срібла на органічній підкладці забезпечив їх спікання та досягнення покращеної струмопровідності. Це дозволило виготовляти комутаційні елементи електричних схем на полімерних підкладках при низьких температурах (60 °С).

3. Порівнюючи питомі опори срібно-паладієвих паст після спікання та значення, отримані в ході нашого дослідження, можемо зробити висновок про те, що отримані нами значення питомої струмопровідності доріжок є прийнятними для застосування їх в якості комутаційних елементів електричних схем.

Література

1. *Khan A.*, N. Rasmussen, O. F. Swenson, and V. Marinov. Laser sintering of direct write silver nano-ink conductors for microelectronic applications. Proc. SPIE, Vol. 6879 (2008).
2. *D.Y. Shin*, Y. Lee, C.H. Kim Performance characterization of screen printed radio frequency identification antennas with silver nanopaste Thin Solid Films 517 (2009), 6112–6118.
3. *N. R. Bieri*, J. Chung, S. E. Haferl, D. Poulidakos and C. P. Grigoropoulos Microstructuring by printing and laser curing of nanoparticle solutions, Applied Physics Letters, vol. 82, №20 (2003), 3539–3531.
4. *J. Chung*, N.R. Bieri, S. Ko, C.P. Grigoropoulos, D. Poulidakos In-tandem deposition and sintering of printed gold nanoparticle inks induced by continuous Gaussian laser irradiation Appl. Phys. A 79 (2004), 1259–1261.
5. *Seung H Ko*, Heng Pan, Costas P Grigoropoulos, Christine K Luscombe, Jean MJ Fréchet and Dimos Poulidakos All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles, Nanotechnology 18 (2007), 345202 (8pp).
6. *O. Swenson* and Marinov V. Laser Sintering of Direct-Write Nanosized Materials. In Advances in Laser Materials Processing Technology. Eds. J. Lawrence, D.K.Y. Low, J. Pou, and E. Toyserkani, Woodhead Publishing/CRC, Cambridge, UK, 2010, p. 512 (ISBN: 978-1420094923).
7. *A. Khan*, N. Rasmussen, V. Marinov, and O. F. Swenson. Laser sintering of silver nanomaterial on polymer substrates. Journal of Microelectronics and Electronic Packaging, Vol. 5, No. 2, 2nd Qtr (2008), 77-86.